

Entstehung und Verteilung des latenten Bildes  
bei Druckeinwirkung und Konvertierung der Schicht  
(Auszug)

Inauguraldissertation  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

1960

zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von  
Wolfgang Hecker  
aus  
Hahn/Oberwesterwald

Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig  
Leipzig 1963

1963 № 148

Als Dissertation genehmigt  
von der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960

Dekan:                   Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. W. Noddack

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange

                          Universitätsprofessor Dr. K. Nagel

Sonderdruck aus: Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie,  
Photophysik und Photochemie  
Band 57, Heft 5 – 8, S. 95 – 117 (1963)



DK 771.534.589; 77.019.3

## **Entstehung und Verteilung des latenten Bildes bei Druckeinwirkung und Konvertierung der Schicht**

Von Walter Noddack† und Wolfgang Hecker<sup>1)</sup>

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

Mit 19 Abbildungen

Trotz den sehr empfindlichen Methoden der Elektronenmikroskopie, der Leitfähigkeitsmessungen, der Spektralmessungen usw., die direkte Untersuchungen über Entstehung und Eigenschaften des latenten Bildes erlauben, kann man nicht ohne indirekte Methoden auskommen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das latente Bild in Körnern von normalen Schichten untersucht wird. Zu diesen indirekten Methoden gehören beispielsweise die Untersuchungen über das latente Bild mit Hilfe der Entwicklung. Mit ihr soll hier untersucht werden, welche Wirkungen Druck und Konvertierung — also sehr extreme Bedingungen — auf Entstehung und Eigenschaft des latenten Bildes haben und wie sich die gewonnenen Erkenntnisse in das Schema der modernen Theorie über das latente Bild einbauen lassen.

### **I. Druckeinwirkung auf die photographische Schicht**

Die Wirkung des Druckes auf die photographische Schicht ist eine schon lange bekannte Erscheinung, über die — besonders da sie auch als unerwünschte Nebenerscheinung (Druckschleier und Umkehrerscheinung) in der Photographie auftreten kann — seit Warnecke (1881) zahlreiche Arbeiten durchgeführt wurden (1—18).

In unserem Beitrag soll zunächst einmal geklärt werden, welche Abhängigkeit der Schwärzung von der Druckhöhe, der Druckdauer und evtl. der Belichtung bei dem hier verwendeten Material vorliegt und wieweit eine Deutung des Druckeffektes möglich ist. Weiterhin interessiert dabei, ob eine Sensibilisierung des reinen Druckeffektes erreicht werden kann. Die Klärung dieser Frage scheint von Bedeutung, da entsprechende Arbeiten, die die photographische Schicht als Druckindikator verwenden wollten, auf Grund der Unempfindlichkeit der Schichten eingestellt werden mußten (14).

---

<sup>1)</sup> Dissertation, Erlangen 1960.

## a) Druckauflage

Zur eigentlichen Druckerzeugung diente eine hydraulische Öldruckpresse mit elektrischem Antrieb. Der erreichbare Maximaldruck betrug 1 Tonne. Größere Drücke als  $5000 \text{ kg/cm}^2$  konnten nicht damit erreicht werden, da die Druckflächen der anschließend beschriebenen Apparatur (Abb. 1 und 2) nicht noch kleiner gehalten werden konnten. Verringert sich nämlich der Durchmesser der Druckflächen noch mehr, so ist wegen der geringeren Hebelwirkung an den Kanten eine Paralleleinstellung der Druckflächen nicht mehr sicher. Das eigentliche Druck-

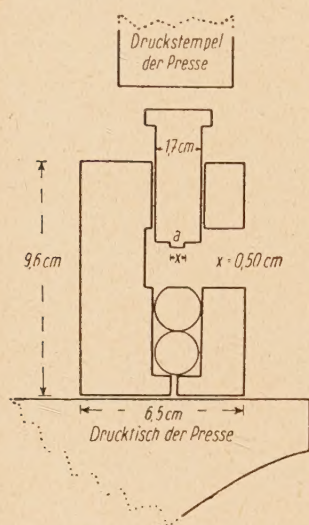


Abb. 1. Druckgerät I

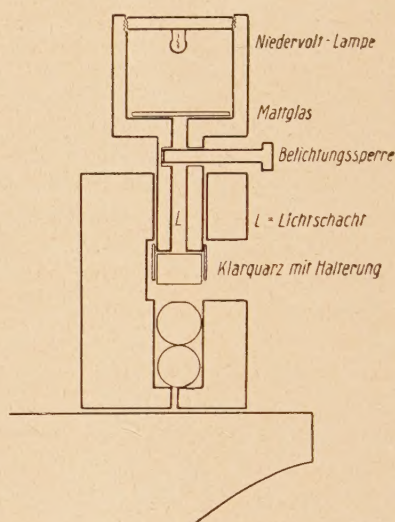


Abb. 2. Druckgerät II

gerät (Abb. 1 und 2) entspricht in seiner Ausführung für Druckauflage ohne Belichtung — also mit vollem Stahlstempel (Abb. 1) im Prinzip dem von Mather (12). Die Bohrungen für Stempel und Kugeln befinden sich in einem viereckigen Stahlblock. Schlifffläche der Kugel und des Stempelansatzes *a* stehen genau übereinander und sind durch mehrmalige Druckauflage parallel. Der in der Druckapparatur für Belichtung (Abb. 2) verwendete Klarquarz der Firma Heraeus ist geeignet für Drücke bis  $20000 \text{ kg/cm}^2$ . Die Belichtungssperre ist mit einer Feder kombiniert, die den Bolzen nach dem Belichten selbständig in die Sperrlage bringt.

Um auch andere Druckauflagen zu untersuchen, wurden außerdem Kugelversuche durchgeführt, wobei der Film auf einer horizontalen Platte aus Stahl oder Marmor lag. Die fallende Stahlkugel hatte einen Durchmesser von 1,8 cm und ein Gewicht von 23,8 g; die Fallhöhe betrug 70 cm. Durch die Elastizität der

Kugel traten oft noch weitere Druckstellen neben der ersten auf, die von Fallhöhen von etwa 30, 10, 5 cm und darunter herrührten.

### b) Auswertung

Die Auswertung der Schwärzung erfolgte über ein Selenzellenphotometer. Um Meßfehler zu vermeiden, die bei einer nicht vollständigen Erfassung des gesamten Bildes oder einer auf das Innere beschränkten Messung [Differenzen der Schwärzung in der Druckstelle (12)] entstehen können, war die Blende etwas größer als die Druckstelle eingestellt. Zwar wurden durch diese Art der Messung die Absolutwerte der Schwärzung geringer, gleichzeitig aber die Meßfehler verringert.

Als zusätzliche Meßmöglichkeit der Wirkung des Druckes auf die Schicht eignete sich bei den Kugelversuchen das Ausmessen der Druckbilder mit dem Meßmikroskop, da hier der oft auftretende Schleier weniger störte.

### c) Untersuchte photographische Schichten

Die verwendeten photographischen Schichten waren meist unempfindliche Typen (Röntgen- und Peruprintfilme). Hochempfindliche Filme zeigten zwar deutlichere Druckeinwirkungen, waren aber gerade wegen ihrer größeren Lichtempfindlichkeit schwieriger zu verarbeiten. Entwickelt wurden die Röntgenfilme mit Agfa-Röntgen-Rapid- und die Peruprintfilme mit hart arbeitendem Metol-Hydrochinonentwickler.

### d) Ergebnisse

#### 1. Druckeinwirkung ohne Belichtung und ohne Sensibilisierung

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 3 und 4 dargestellt. Es wurde sowohl Druckhöhe (Abb. 3) als auch Druckdauer (Abb. 4) variiert.

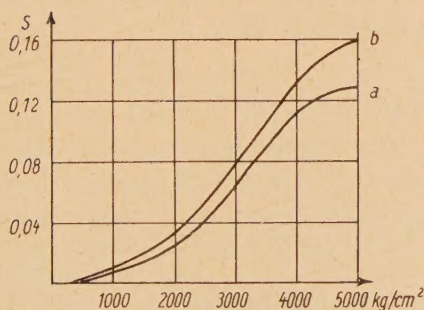


Abb. 3

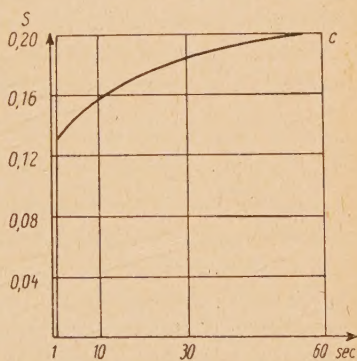


Abb. 4

Abb. 3 und 4. Druck ohne Belichtung. Film: Texo-S; Kurve a Druckdauer 1 Sek., b Druckdauer 10 Sek., c Druckhöhe 5000 kg/cm²

Die Kurven zeigen, daß sich die gemessene Schwärzung  $S$  sowohl in Abhängigkeit von der Druckhöhe als auch der Druckdauer einem Grenzwert nähert. Mather (12) fand keine Abhängigkeit von der Druckdauer. Seine Versuche begannen bei 10 Sek., und es ist möglich, daß dort schon der Grenzwert für seine sehr druckempfindlichen Schichten liegt.

## 2. Sensibilisierung der photographischen Schicht für nachfolgende Druckeinwirkung

Die Versuche zur Drucksensibilisierung beruhen auf Feststellungen von Bridgman, der bei seinen Druckversuchen oft eine Zersetzung der zu untersuchenden Substanzen fand. Die als drucksensibilisierend erscheinenden Substanzen hatten drei Bedingungen zu erfüllen:

1. Sie mußten sich unter Druck zersetzen und freies Metall bilden.
2. Das Metall mußte unedler als Silber sein, so daß eine Umsetzung mit dem AgBr der Schicht möglich war.
3. Es durften möglichst keine Sekundärreaktionen auftreten, die die beiden vorigen Bedingungen zu stark beeinflussen.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden aus den zahlreichen Bridgmanschen Veröffentlichungen (19) die Hg-Salze ausgewählt, und zwar das II-Chlorid und das II-Azetat wegen der großen Löslichkeit. In der wäßrigen Lösung dieser Salze wurden die Filme nach kurzem Vorbad (Wasser) gebadet. Es zeigte sich dabei, daß die Salze die oben genannte dritte Bedingung nicht ganz erfüllten: je nach Trocknung und Konzentration trat ein erheblicher Schleier auf und bei zu geringen Konzentrationen der Salze eine Desensibilisierung. Aus Versuch Nr. 4 der Tabelle 1 sind die Schwierigkeiten bei der Suche nach den Optimalbedingungen ersichtlich. Durch schnelles Trocknen konnte der Schleier vermindert werden. Alkoholbäder erwiesen sich als besonders günstig, da bei nur geringer Abnahme des Sensibilisierungseffektes eine gegenüber Luft- oder Wärmetrocknung erheblich größere Schleieraufhellung beobachtet werden konnte.

### A. Sensibilisierung durch Alkohol und Wasser

Da die Schichten zur Vermeidung von Sekundärreaktionen außer mit Salzen auch mit Wasser und Alkohol behandelt werden mußten, wurde zunächst untersucht, wieweit diese beiden Komponenten bereits eine Sensibilisierung herbeiführen können. Die Ergebnisse sind aus Abb. 5 und 6 ersichtlich. Man erkennt, daß die Meßpunkte erheblich streuen.

Die Werte beziehen sich auf Äthanol. Bei Vergleichsuntersuchungen mit Methanol unter analogen Bedingungen bei einer Trockenzeit von 24 Stunden lagen nur noch die Werte der Versuchsreihe a' 10—15% (Abb. 5 und 6) über dem Nullwert, während die der Reihe b' und c' mit dem Nullwert übereinstimmten. Die Kugelversuche führen zum gleichen Ergebnis: Zunahme der Sensibilisierung

mit steigender Badezeit in Alkohol, Abnahme der Sensibilisierung mit steigender Trockenzeit, wobei die Abnahme bei Methanol stärker ist als bei Äthanol.

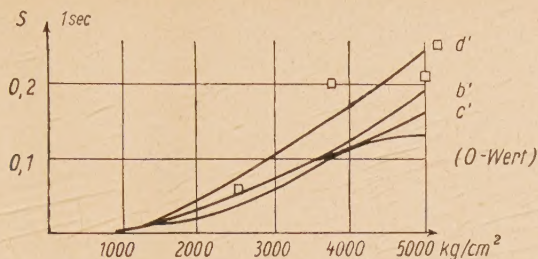


Abb. 5

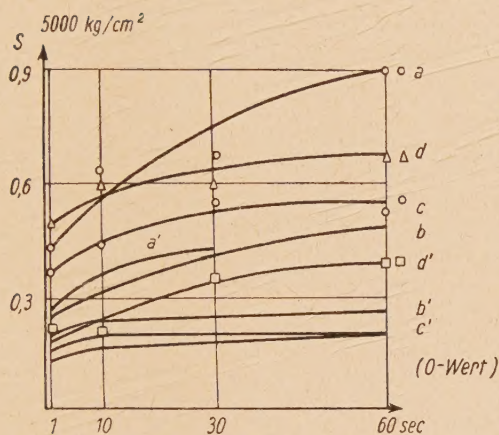


Abb. 6

Abb. 5 und 6. Sensibilisierung durch Alkohol und Wasser. Wasserbad: 5 Min., Film: Texo-S. Alkoholbad: a und a'  $\frac{1}{4}$  Min., b und b' 1 Min., c und c' 5 Min., d und d' 10 Min. Temperatur und Luftfeuchtigkeit: Normale Raumbedingungen. Trockenzeiten: a—d 16 Stunden, a'—d' 24 Stunden

### B. Sensibilisierung durch Hg-Salze

Die Kugelversuche ergaben, daß bei Hg-Salzen nur ein schmaler Konzentrationsbereich zu einer verwertbaren Sensibilisierung führt, der je nach Schichttyp, Druckhöhe, Entwickler, Trocknung und Art der Hg-Salze verschieden breit ist und verschieden hoch liegt. Bei niedrigen Salzkonzentrationen wird nicht nur die Druckeinwirkung, sondern oft auch der normalen Schleier erniedrigt. Bei höheren Konzentrationen tritt dagegen ein starker Schleier auf, der eine Auswertung unmöglich macht.

Tabelle 1

|                   | Nr. | Konz.<br>Mol/Lit. | Badezeit<br>Min. | Schwärzung<br>S | Durchmesser |          |
|-------------------|-----|-------------------|------------------|-----------------|-------------|----------|
|                   |     |                   |                  |                 | mit Hof     | ohne Hof |
|                   |     |                   |                  |                 | mm          |          |
| HgCl <sub>2</sub> | 1   | 0                 | 0                | 0,45            | 2,86        |          |
|                   | a   | 0,002             | 5                | 0,10            | —           | 2,31     |
|                   | b   | 0,007             |                  | 0,08            | —           | 2,33     |
|                   | c   | 0,02              |                  | 0,08            | —           | 2,22     |
|                   | 2   | 0                 | 0                | 0,45            | 2,86        | —        |
|                   | a   | 0,033             | 2                | 0,16            | 2,55        | —        |
|                   | b   |                   | 5                | 0,23            | 2,65        | —        |
|                   | c   |                   | 10               | 0,45            | 2,93        | —        |
|                   | d   |                   | 15               | 2,00            | 3,50        | —        |
|                   | 3   | 0                 | 0                | 0,20            | —           | 2,30     |
|                   | a   | 0,04              | 3                | 0,85            | 2,95        | —        |
|                   | b   |                   | 5                | 1,23            | 3,20        | —        |
|                   | c   |                   | 10               | 2,10            | 3,70        | —        |
|                   | 4   | 0                 | 0                | 0,20            | —           | 2,30     |
|                   | a   | 0,04              | 5                | 2,96            | 3,80        | —        |
|                   | b   |                   |                  | —               | —           | —        |
|                   | c   |                   |                  | —               | —           | —        |
|                   | d   |                   |                  | 3,30            | 4,80        | —        |
|                   | e   |                   |                  | —               | —           | —        |
|                   | f   |                   |                  | —               | —           | —        |
| HgII-Ac           | 5   | 0                 | 0                | 0,20            | —           | 2,30     |
|                   | a   | 0,016             | 2                | 0,30            | —           | 2,30     |
|                   | b   |                   | 5                | 0,38            | —           | 2,39     |
|                   | c   |                   | 10               | —               | —           | —        |
|                   | d   | 0,045             | 2                | 2,00            | —           | 3,35     |
|                   | 6   | 0                 | 0                | 0,07            | —           | 1,70     |
|                   | a   | 0,01              | 2                | 0,10            | 2,15        | —        |
|                   | b   | 0,02              |                  | 0,23            | 2,10        | —        |
|                   | c   | 0,04              |                  | 0,27            | 2,15        | —        |
|                   | d   | 0,05              |                  | 0,25            | 2,15        | —        |
|                   | e   |                   |                  | 0,03            | —           | 1,5      |
|                   | f   |                   | 10               | 0,11            | —           | 2,25     |
|                   | g   |                   |                  | —               | —           | —        |

Von den mit der Presse durchgeführten Druckversuchen werden in Tabelle 2 und 3 fast ausschließlich Versuche im günstigen Konzentrationsbereich angegeben, da die Reaktionen bei zu niedriger oder zu hoher Konzentration schon aus den Kugelversuchen zu ersehen sind. Nur Versuch I (Tabelle 3) liegt außerhalb des Konzentrationsbereiches; auf ihn wird besonders hingewiesen, weil bei ihm trotz hohen Schleiers eine Desensibilisierung eintritt.

Tabelle 1

| Schleier<br>(Mittel) | Entwickler,<br>Film |                                                                                                                                                                                                                                          |
|----------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,08                 | AT                  | Druckstellen unter 40 cm Fallhöhe erscheinen heller                                                                                                                                                                                      |
| 0,06                 |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,06                 |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,09                 |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,08                 |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,5                  | AT                  | 1. Druckstelle von hellerem Hof umgeben, 2.—5. s. o.                                                                                                                                                                                     |
| 0,7                  |                     | 1. Druckstelle von hellerem Hof umgeben                                                                                                                                                                                                  |
| 1,6                  |                     | 2.—5. Druckstelle sichtbar, dunkler als Schleier                                                                                                                                                                                         |
| 3,0                  | AT                  | 2. und 3. Druckstelle gut sichtbar, dunkler als Schleier                                                                                                                                                                                 |
| 0,08                 |                     | Die Filme der Reihe 3 wurden unter günstigen Bedingungen getrocknet: niedrige Luftfeuchtigkeit des Raumes, eine Temperatur von 15 bis 20 Grad und 24 Stunden Trockenzeit                                                                 |
| 0,2                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,5                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 1,6                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,08                 | AT                  | für 4 gilt die Anmerkung von 3<br>vor dem Entwickeln 15 Min. gewässert<br>kein Alkoholzwischenbad, gewässert wie b<br>nach Alkoholbad zwischen Papier vorgetrocknet<br>wie d und Wässerung vor dem Entwickeln<br>kein Alkoholzwischenbad |
| 0,8                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| < 5                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| < 5                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 1,7                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| < 5                  | AT                  | 2.—5. Druckstelle sichtbar, dunkler als Schleier                                                                                                                                                                                         |
| < 5                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,08                 |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,8                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 1,1                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| < 5                  | 2bP                 | 2. und 3. Druckstelle sichtbar, dunkler als Schleier                                                                                                                                                                                     |
| 3,0                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,06                 |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 0,4                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 1,0                  |                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
| 1,1                  | gleichmäßig         | s. a                                                                                                                                                                                                                                     |
| 1,2                  |                     | s. a                                                                                                                                                                                                                                     |
| 0,3                  |                     | s. a                                                                                                                                                                                                                                     |
| 1,5                  |                     | Entwickler 2a                                                                                                                                                                                                                            |
| < 5                  |                     | Entwickler 2a                                                                                                                                                                                                                            |
|                      |                     | Entwickler 1b und 1a                                                                                                                                                                                                                     |

A = Röntgen-Rapid, 2a, b und 1a, b s. Rezepte; Alkoholbad (Äthanol): 45 Sek.; Versuch 1 und 2 Stahlunterlage, alle übrigen Marmor, T = Texo-S, P = Peruprint FO 1

Die Filme der in Tabelle 2 und 3 beschriebenen Versuche trockneten 40 Stunden. Die Sensibilisierung durch Alkohol und Wasser ist daher nahezu abgeklungen und der Sensibilisierungseffekt nur noch auf die Hg-Salze zurückzuführen.

Tabelle 2. Hg-Azetat; Texo-S

| Druckhöhe<br>kg/cm <sup>2</sup> | Druckzeit<br>Sek. | A<br>S | B<br>S | C<br>S | Leerversuch<br>S |
|---------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|------------------|
| 500                             | 1                 | 0,05   | 0,01   | 0,01   | 0,00             |
| 1250                            | 1                 | 0,15   | 0,02   | 0,03   | 0,01             |
| 2500                            | 1                 | 0,20   | 0,10   | 0,11   | 0,04             |
| 3750                            | 1                 | 0,29   | 0,10   | 0,15   | 0,10             |
| 5000                            | 1                 | 0,40   | 0,17   | 0,20   | 0,13             |
| 5000                            | 10                | 0,64   | 0,18   | 0,23   | 0,16             |
| 5000                            | 30                | 0,85   | 0,20   | 0,20   | 0,18             |
| 5000                            | 60                | 0,80   | 0,23   | 0,39   | 0,20             |

Anmerkung:

| Konzentration<br>Mol/l | Badezeit<br>Min. | Schleier<br>S |
|------------------------|------------------|---------------|
| A 0,046                | 2                | 2,5           |
| B 0,016                | 2                | 1,0           |
| C 0,016                | 5                | 1,5           |

S = Schwärzung

Tabelle 3. HgCl<sub>2</sub>; Texo-S

| Druckhöhe<br>kg/cm <sup>2</sup> | Druckzeit<br>Sek. | I     |          | II   |          | III  |          |
|---------------------------------|-------------------|-------|----------|------|----------|------|----------|
|                                 |                   | S     | Schleier | S    | Schleier | S    | Schleier |
| 500                             | 1                 | 0,00  | 1,1      | 0,00 | 1,8      | 0,05 | 2,7      |
| 1250                            | 1                 | 0,00  |          | 0,00 |          | 0,13 |          |
| 2500                            | 1                 | —0,01 |          | 0,05 |          | 0,34 |          |
| 3750                            | 1                 | —0,02 |          | 0,10 |          | 0,30 |          |
| 5000                            | 1                 | —0,06 |          | 0,10 |          | 0,40 |          |
| 5000                            | 10                | —0,05 |          | 0,25 |          | 0,40 |          |
| 5000                            | 30                | —0,03 |          | 0,20 |          | 0,52 |          |
| 5000                            | 60                | —0,02 |          | 0,33 |          | 0,51 |          |

Anmerkung:

Konzentrationen und Badezeiten

I bis III: 0,046 Mol/l I = 5 Min. Badezeit

II = 10 „ „

III = 15 „ „

## e) Diskussion der Ergebnisse

## 1. Druckeinwirkung auf die unsensibilisierte Schicht

Es ist auffallend, daß der Rand der Druckstelle die größte Schwärzung zeigt. Selbst bei einem Druck von 500 kg/cm<sup>2</sup>, dessen Druckschwärzung hier schon nicht mehr gemessen wurde, zeigte sich ein ganz schwacher Ring. Aus diesem immer wiederkehrenden Effekt kann wohl geschlossen werden, daß die Schwärzung durch

die scherende Komponente des Druckes hervorgerufen wird, da gerade am Rande die Körner die Möglichkeit haben, dem Druck auszuweichen. Durch diese Bewegung erfolgt an diesen Stellen eine bevorzugte Scherung oder Reibung der Körner untereinander oder mit dem Stempel. Bei einer Deformation der AgBr-Kristalle tritt zunächst eine Desensibilisierung für nachfolgende Belichtung auf, und ab einer gewissen Grenze entsteht sogar ein entwickelbares latentes Bild (13).

Ein weiterer Hinweis für die Bedeutung der scherenden Komponente des Druckes für die Schwärzung ergibt sich aus den Versuchen mit verschiedenen schneller Druckauflage bei gleicher Druckhöhe und Druckdauer: Drücke, die sehr schnell aufgelegt werden, ergeben eine größere Schwärzung.

Als Ursache der Entstehung des latenten Bildes wird eine örtlich auftretende Überhitzung der Kristalle angenommen, die durch Reibung oder Scherung erzeugt wird. Dieser thermische Effekt wirkt wie ein  $h\nu$  bei Belichtung: einzelne Elektronen werden in das Energieniveau des Leitfähigkeitsbandes gehoben und leiten den normalen Prozeß ein, der auch bei Belichtung zum latenten Bild führt. Die Richtigkeit dieser Deutung könnte dadurch in Frage gestellt werden, daß nach Bowden (20) bei einer Reibung zwischen zwei Stoffen nur die Temperatur erreicht werden kann, die der Schmelztemperatur der am niedrigst schmelzenden Substanz entspricht. Bemerkenswerterweise tritt aber auch bei Woodschem Metall als „Stempel“ eine Schwärzung auf (13). Berücksichtigt man, daß die Körner nicht nur direkt am Stempel, sondern auch untereinander reiben und das Korn in sich schert, so ist der oben genannte Widerspruch als gegenstandslos behoben.

Chemische Umsetzungen mit dem Material des Stempels können ebenfalls für die Schwärzung nicht verantwortlich gemacht werden, da trotz Zwischenlagen anderer Materialien eine Schwärzung auftrat.

#### f) Druckeinwirkung auf die drucksensibilisierte Schicht

Aus den Versuchsergebnissen mit Hg-Salzen ist zu ersehen, daß sich hier mehrere Effekte überlagern:

##### 1. Sensibilisierung

Durch das Sensibilisierungsbad werden die Salze an der Oberfläche des Kornes adsorbiert, und bei der Druckauflage bildet sich freies Hg, das sich mit dem AgBr gemäß der Spannungsreihe nach folgendem Reaktionsschema umsetzt:



Die Versuche bestätigten diese Theorie. Gleichzeitig zeigten sie aber, daß auch andere Reaktionen vorliegen müssen.

##### 2. Desensibilisierung

Für normale Exposition ist es schon lange bekannt, daß einige Schwermetallsalze desensibilisierend wirken. Entsprechende Untersuchungen führten Reiß (21), Sheppard und Mees (22) schon vor annähernd 50 Jahren durch. Steigmann (23) wertete später diesen Effekt sogar als mikrochemischen Nachweis für Cu- und

Hg-Ionen aus. Durch die Reaktion



— wie sie auch beim Verstärken von Negativen auftritt — wird auch hier eine Zerstörung des latenten Druckbildes auftreten.

### 3. Schleierbildung

Ein besonderes Problem bildet der starke Schleier, den die mit Quecksilber sensibilisierten Schichten gerade im wirksamsten Bereich haben. Roich (24) berichtet von einem ähnlichen Effekt. Er legt eine photographische Platte über eine Lösung von  $\text{HgCl}_2$  oder über festes  $\text{HgCl}_2$  und erhält nach dem Entwickeln eine starke Schwärzung. Die Lösung zeigt dabei eine größere Wirkung als das Salz. In einer weiteren Arbeit untersucht Roich den Mechanismus der Schwärzung und schließt den Russel-Effekt aus. Roich findet, daß die Substanz selbst wirksam wird.

Eine naheliegende Erklärung für die von Hg-Salzen verursachte Schwärzung ist ihre leichte Zersetzlichkeit. Wird Hg-II-Azetat in Wasser gelöst, so fällt manchmal sofort, sonst aber nach einiger Zeit rotes  $\text{HgO}$  aus.  $\text{HgCl}_2$  zeigt diese Tendenz ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße und erst nach längerer Zeit.  $\text{HgO}$  selbst ist nun wieder leicht zu Quecksilber zu reduzieren; Staub und organische Stoffe fördern die Abscheidung in derselben Weise, wie sie auch die Reduktion von  $\text{HgCl}_2$  beeinflussen (Gmelin: Hg). Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, daß die Reaktion nach Gleichung I auch ohne Druck eintritt. Die beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit auf die gesamte Reaktion geht aus den Versuchsergebnissen ebenfalls hervor.

Ein weiterer Grund für den starken Schleier liegt darin, daß die Salze vor dem Entwickeln nicht ausgewaschen werden können, da eine Wässerung den Schleier mehr verstärkt als das Mitentwickeln der Fremdsalze. Wird eine vorher fixierte photographische Platte in einer mäßig konzentrierten Lösung von  $\text{HgCl}_2$  gebadet und dann entwickelt, so entsteht ein wolziger, braunroter Schleier, dessen Dichte je nach Badezeit und Konzentration variiert. Der Entwickler reduziert zu freiem Quecksilber. Dieses freiwerdende Quecksilber wird — außer daß es einen, wenn auch bei den angewandten Konzentrationen sehr geringen Schleier hervorruft — wiederum nach Gleichung I reagieren. Den eben beschriebenen Vorgang versuchte schon Tull (25) zur Hypersensibilisierung heranzuziehen. Allerdings reduziert er seine Hg-Salze mit normalem Entwickler in einer besonderen Schicht, wäscht diese gut aus und bringt diese Schicht dann auf den zu sensibilisierenden Film. Aus dem Gesagten geht hervor, daß durch Zugabe von Hg-Salz die verschiedensten Reaktionen auftreten: sensibilisierende, desensibilisierende und schleierbildende. Durch Überlagerung treten daher die verschiedensten Effekte auf. Allgemein überwiegt bei niederen Konzentrationen oder Badezeiten die Desensibilisierung bei hohen die Schleierbildung und die Sensibilisierung.

Einen besonderen Sensibilisierungseffekt zeigen die Filme nach dem Alkoholbad. Bei sehr kurzem Alkoholbad nach dem Wässern beobachtet man oft eine starke Sensibilisierung, die auf ein starkes Aufquellen der Schicht und eine anschließende unvollständige Trocknung zurückgeführt wird.

Die Kugelversuche lassen gerade hier eine sehr starke Deformierung der Schicht erkennen. Daß die Deformierung trotz der dabei auftretenden Scherung



Abb. 7



Abb. 8

Abb. 7. Druckbild der Druckauflage mit der Presse. Druckhöhe:  $5000 \text{ kg/cm}^2$ , Druckdauer von links nach rechts: 1, 10 und 30 Sek. Die oberen 3 Druckbilder sind das Ergebnis der Versuche von Abb. 6 (sensibilisiert mit Äthanol), die unteren das des unbehandelten Filmes (Abb. 4)

Abb. 8. Druckbild der Kugelversuche Tabellen 1, 2a:  $\text{HgCl}_2$ -Bad, 2 Min.,  $0,033 \text{ Mol/l}$

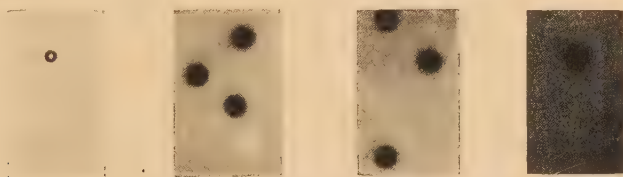


Abb. 9. Druckbilder der Kugelversuche Tabelle 1, 3. Von links nach rechts: Leer-versuch, 3, 5 und 10 Min. Badezeit in einer Lösung von  $\text{HgCl}_2$  ( $0,04 \text{ Mol/l}$ )

und Reibung bei den Kugelversuchen nicht zu einer intensiveren Schwärzung führt, beruht auf dem Verdrängen der Gelatine aus der Druckstelle.

Steigende Badezeiten in Alkohol fördern dagegen das Trocknen der Schicht und bedingen dadurch eine Abnahme der Sensibilisierung. Gleichzeitig wirkt aber im letztgenannten Fall der Alkohol auf den Film ein, so daß bei weiter steigender Badezeit auch die Drucksensibilisierung wieder steigt. Bei langen Trockenzeiten erhält der Film jedoch seine ursprünglichen Eigenschaften zurück, und damit nähert sich auch die Druckschwärzung wieder ihrem Nullwert.

Der hier erzielte Maximaleffekt der Drucksensibilisierung verstärkt die Schwärzung um Faktor 10. Eine weitere Steigerung ist möglich, wenn man die für die Arbeit auferlegte Beschränkung — möglichst wenig Fremdzusätze, um die Vorgänge der Schicht nicht unnötig zu komplizieren — aufgibt und durch Zusätze (z. B. Säuren) die Hydrolyse und Zersetzung der Salze vermindert und dadurch auch ein Auswaschen ermöglicht.

## II. Untersuchungen der Topographie

### des latenten Bildes bei Druck und Belichtung sowie Konvertierung der Schicht

#### 1. Anwendung der Schälmethode zur Untersuchung der Topographie

Da die Kempf-Schallersche Schälmethode (26, 27) eine stufenweise Aussage über das Innenbild erlaubt, ist sie den üblichen Methoden zur Bestimmung des Innen- und Oberflächenbildes in diesem Punkt überlegen. Eventuelle Fehlerquellen durch die später noch erörterten Vereinfachungen (gleiche Korngrößen, runde Körner) stören hier nicht, da auf Vergleich gearbeitet wird.

Das Prinzip der Schälmethode ist aus Abb. 10 zu ersehen: Bleichung des latenten Oberflächenbildes (Dichromat) und anschließende Wässerung. Im dann folgenden Arbeitsgang werden die Körner der Schicht mit Thiosulfat anfixiert

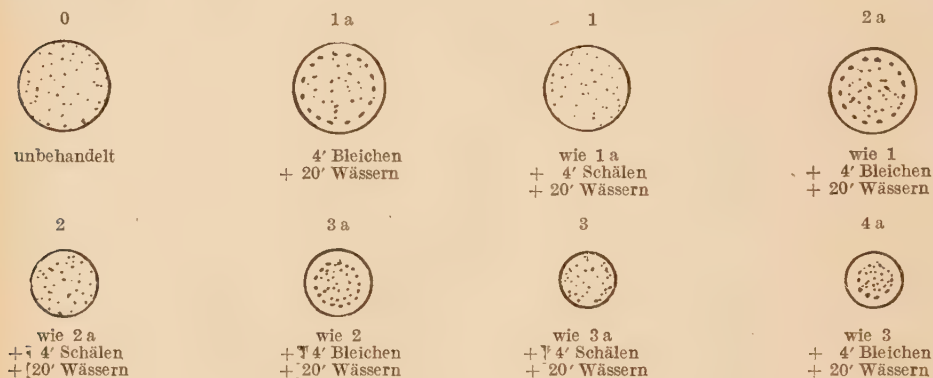


Abb. 10. Schema der Kempf-Schallerschen Schälmethode

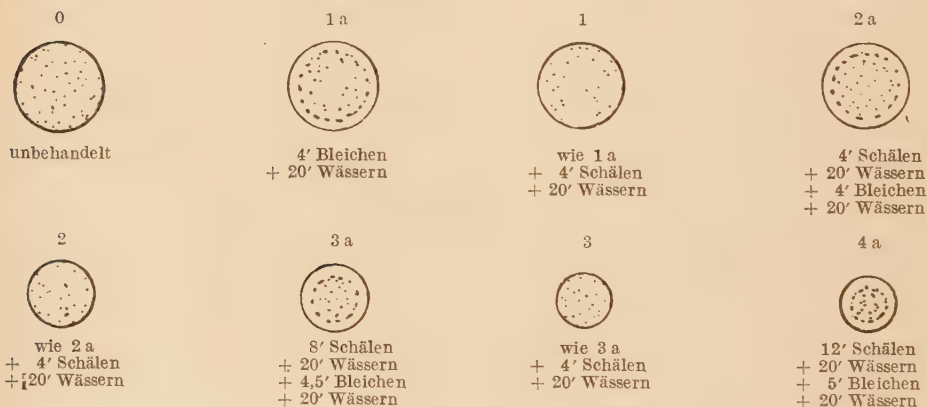


Abb. 11. Schema der geänderten Kempf-Schallerschen Schälmethode

Die Kreise stellen ein kugelförmig gedachtes Korn einer photographischen Schicht nach der jeweiligen Behandlungsstufe dar. Schäl- und Bleichzeiten sind Mittelwerte.

und wiederum gewässert. Das durch das Anfixieren — hier als Schälén bezeichnet — freigelegte latente Bild wird nun mit einem Oberflächenentwickler entwickelt. Wiederholt man den gesamten Arbeitsgang — natürlich ohne vorherige Entwicklung —, so wird das latente Bild der nächsten Schälstufe wirksam. Die Optimalbedingungen wurden von Schaller (27, 28) übernommen und von diesen die für unsere Schichten und Arbeitsbedingungen günstigen Bedingungen durch Reihenuntersuchungen festgestellt. Um die Gesamtbadezeit und die Behandlungszeit mit Dichromat abzukürzen, änderten wir die Kempf-Schallersche Methode dadurch ab (Abb. 11), daß die gewünschte Tiefe in einem Arbeitsgang geschält wird.

Zur Bestimmung des AgBr-Gehaltes der Schicht wird eine unbehandelte Probe und Proben der jeweiligen Schälstufe nach Eggert (29) titriert, durch Gießen von Einkornschichten und Auszählen der Körner die Kornzahl festgestellt und — unter der Annahme, daß die Körner Kugelform haben und gleich groß sind — deren Radius bestimmt.

Die Schwierigkeit der Schälmethode liegt darin, daß die Schwärzungen einzelner Schälstufen stark durch das vorausgehende Bleichbad beeinflußt werden. Vergleichbare Aussagen sind nur dann möglich, wenn die Schwärzung (in der Größenordnung des normalen Schleiers) der Kontrollstreifen (a-Serie der Abb. 11) gleich ist. Um das zu erreichen und um gleichzeitig auch reproduzierbare Schälwerte zu erhalten, wurde in großen Glasgefäßen gearbeitet, in denen die Streifen in leicht auswechselbaren Rahmen gespannt werden konnten. Durch ein besonderes Rührwerk war gesichert, daß alle Streifen aller Rahmen gleich behandelt wurden und daher vergleichbare Werte ergaben. Die auf die Behandlungsmethode und die jeweilige Schicht abgestimmten Konzentrationen der Schälbäder (Tabelle 4) bedingten eine Abnahme des Radius auf 1,5–4% der jeweils vorhergehenden Stufe [4–10% der AgBr-Menge/cm<sup>2</sup>].

Tabelle 4

| Schicht                                    | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |          |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|----------|
|                                            | Konzentration                                 | Badezeit                       | Konzentration                                 | Badezeit |
| 1. Agfa-Texo-S-Film . . .                  | 0,75 g/l                                      | 4', nach je 2 Stufen ½' länger | 4,5 g/l                                       | 4'       |
| 2. Agfa-Röntgen-SSS-Film . . . . .         | 3,00 g/l                                      | 4', nach jeder Stufe ½' länger | 5 g/l                                         | 5'       |
| 3. Perutz-Peruprint-FOI-Film . . . . .     | 0,10 g/l                                      | 4', nach je 2 Stufen ½' länger | 2 g/l                                         | 4'       |
| 4. AgCl-Platte . . . . .                   | 2,50 g/l                                      | 7', nach jeder Stufe ½' länger | 0,8 g/l                                       | 4'       |
| 5. Konvertierte AgCl-Platte (AgBr) . . . . | 2,50 g/l                                      | 4', nach jeder Stufe ½' länger | 2 g/l                                         | 4'       |

Zusätze: bei K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter  
bei Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> sicc. und 5 g KBr pro Liter

Die beiden Plattentypen werden in einem Schälbad ohne KBr behandelt; außerdem beträgt die  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Konzentration für die reine AgCl-Platte nur 25 g/l.

Um den teilweise beträchtlichen Einfluß der Wässerung (30) herauszuheben, mußten alle Streifen einer Versuchsreihe — auch die unbehandelten — gleich lang gewässert werden.

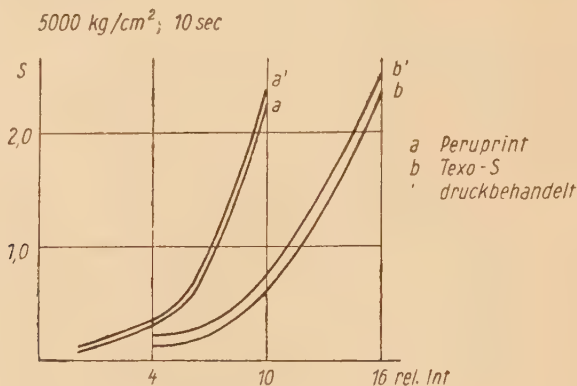


Abb. 12

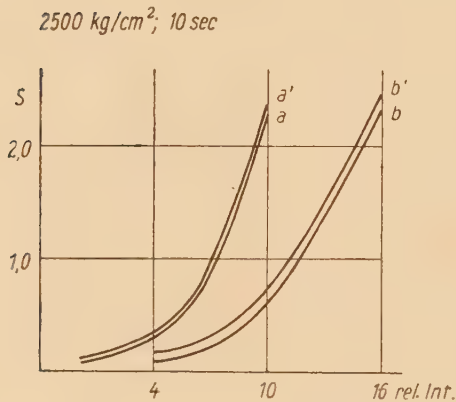
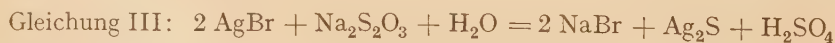


Abb. 13

Abb. 12 und 13. Druck nach Belichtung

Nimmt man an Stelle von Thiosulfat eine so stark verdünnte Lösung von  $\text{NH}_4\text{OH}$ , daß die Schälstufen mit denen von Thiosulfat zu vergleichen sind, so ergeben sich — innerhalb der üblichen Streuung — die gleichen Werte. Das ist als Beweis dafür anzusehen, daß in der vorliegenden Konzentration das Thiosulfat kein latentes Bild vortäuscht, wie nach der Reaktion



befürchtet werden könnte.

## 2. Druckbelichtungsversuche

Bei diesen Versuchen unterscheidet man 3 Anordnungen:

- A. Belichtung vor Druckauflage;
- B. Belichtung bei Druckauflage;
- C. Belichtung nach Druckauflage.

Da sich bei den Belichtungen durch das Druckgerät (Abb. 2) größere Schwankungen ergaben, wurde nur in Versuchsreihe B durch das Gerät belichtet, bei A und C dagegen über einen Eder-Stufengraukeil.

Abb. 12 und 13 zeigen die Ergebnisse der nach der Belichtung durchgeführten Druckversuche („rel. Int.“ bezieht sich auf die Stufen des Graukeiles ohne Berücksichtigung der Absolutwerte oder der relativen Unterschiede der Empfindlichkeit der Schichten). Entwickelt wurde — wie bei allen nun folgenden Versuchen — mit Oberflächenentwickler.

Bei niedrigen Drücken wird dasselbe Ergebnis erhalten: Durch den Druck erhöht sich die Belichtungsschwärzung etwa um die reine Druckschwärzung (geringfügig höher).

Die Durchführung der Druckversuche bei gleichzeitiger Belichtung ist aus den schon genannten Gründen etwas schwieriger. Man beobachtet deshalb eine ziemlich hohe Streuung der Meßwerte. Bei den Werten in Abb. 14 und 15 ist schon die reine Druckschwärzung abgezogen, da bei hohen Drücken und kleinen Belichtungsintensitäten eine Überschneidung der Kurven eintreten würde.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Versuche, bei denen nach Druckauflage belichtet wurde, da im Schrifttum hierüber unterschiedliche Ergebnisse vorliegen. Von uns wurden zwei verschiedene Ergebnisse festgestellt: Auf der einen Seite zeigen Röntgen-SSS-, Texo-S- und Porträtfilm eine Desensibilisierung, die allerdings geringfügig schwächer ist als bei Druck und gleichzeitiger Belichtung. Auf der anderen Seite ist bei Peruprint FO1 keine Desensibilisierung zu erkennen, ja bei höheren Drücken (2500 und 5000 kg/cm<sup>2</sup>) zeigen sich sogar positive Druckstellen.

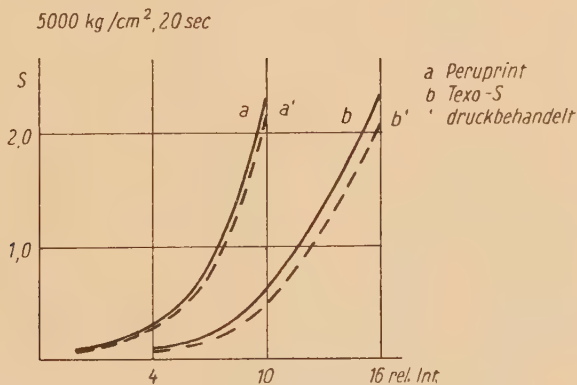


Abb. 14. Druck nach Belichtung

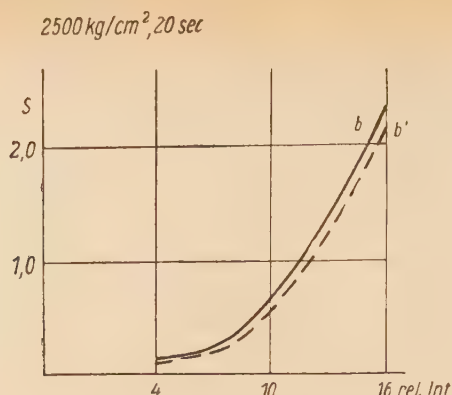


Abb. 15. Druck bei gleichzeitiger Belichtung

### 3. Topographie des latenten Bildes der Druck-Belichtungsversuche

Man beobachtet, daß sich die Ergebnisse der Versuche unter II.2 teilweise mit Beobachtungen decken, die an anderen Schichten und unter anderen und ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden; teilweise stehen sie aber auch in einem scheinbaren oder tatsächlichen Widerspruch dazu. Besonders die Effekte der verschiedenen Desensibilisierung verlangen eine weitere Klärung, und wir versuchten diese mit Hilfe von Untersuchungen über die Topographie unter Verwendung der Schälmethode zu erhalten.

#### A. Versuchsergebnisse

##### a) Topographie des latenten Bildes bei Belichtung vor der Druckauflage

Aus Abschnitt II.2 geht hervor, daß man die resultierende Schwärzung der Versuche als eine Addition der beiden Einzelschwärzungen ansehen kann, wobei außerdem noch durch die vorausgehende Belichtung eine geringfügige Sensibilisierung für das Druckbild eintritt. Versuche, mit der Schälmethode Aussagen über die Verteilung des latenten Druckbildes zu erhalten, führten zu dem Ergebnis, daß sich das Druckbild weitgehend an der Oberfläche des Kornes befindet, da schon bei der ersten Stufe mit dem Auge kaum noch Spuren des Druckringes zu sehen waren. Es ist daher nicht überraschend, daß trotz des etwas verstärkten Druckbildes nach einer vorausgehenden Belichtung die erste Schälstufe nur noch für sehr druckempfindliche Schichten, wie Texo-S und Röntgen-SSS, ganz geringe Druckschwärzungen bei hohen Drücken ( $5000 \text{ kg/cm}^2$ ) aufweist.

Aus der Topographie ist somit zu ersehen, daß sich Belichtungs- und Druckbild außer einer geringfügigen Sensibilisierung nicht beeinflussen. Das Druckbild bleibt an der Oberfläche des Kornes, da sich die erste Schälstufe außer bei hohen Drücken und empfindlichen Filmen (Differenzen um  $+0,01!$ ) schon nicht mehr vom normalen Belichtungsbild unterscheidet.

b) Die Topographie des latenten Bildes bei Belichtung und gleichzeitiger Druckauflage

Alle Filme zeigen nach der hier angewandten Untersuchungsmethode eine Umkehr der Desensibilisierung des Oberflächenbildes in eine Sensibilisierung des Innenbildes vor der ersten Schälstufe. Aus Abb. 16 ist die Größenordnung der Sensibilisierung bzw. der Desensibilisierung zu ersehen.

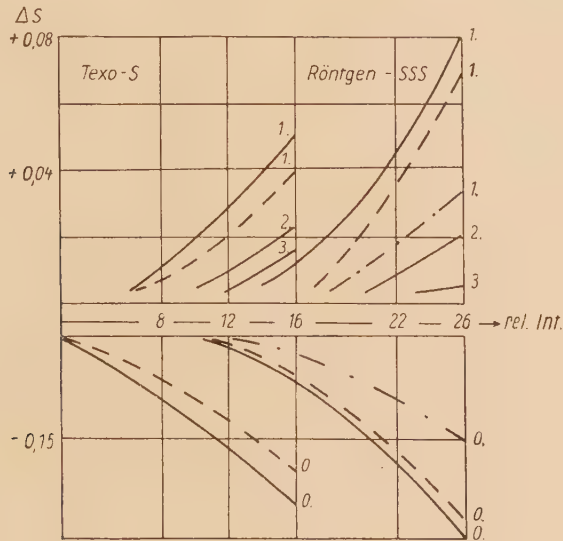


Abb. 16. Verteilung des latenten Bildes bei gleichzeitiger Druckauflage

c) Die Topographie des latenten Bildes bei Belichtung nach Druckauflage

Zunächst seien hier die Werte für die Schichten aufgeführt, die bei Druckauflage vor der Belichtung eine Desensibilisierung für nachfolgende Belichtung erkennen lassen. Abb. 17 und 18 zeigen das Verhalten der Topographie der Schichten Röntgen-SSS und Texo-S.

Der schon beim Oberflächenbild aus der Reihe fallende Peruprintfilm nimmt auch hier in der Topographie eine Sonderstellung ein: Eine Änderung der Verteilung des latenten Bildes ist nicht feststellbar. Eventuelle Differenzen der einzelnen Meßpunkte sind normale Streuungen, da sie unregelmäßig nach beiden Seiten auftreten. Die sehr geringen — positiven — Druckstellen sind in der 1. Stufe nicht mehr sichtbar.

Aber nicht nur diese beiden Effekte wurden beobachtet. Da sich die Versuche über einen längeren Zeitraum erstreckten, waren die Eigenschaften der Schichten

je nach Herstellungsserie sehr verschieden, trotzdem mit demselben Typ gearbeitet werden konnte. So zeigte ein Röntgen-SSS-Film keine durchgehende Desensibilisierung. Der Kurvenverlauf glich im Prinzip dem der Kurve bei Belichtung unter gleichzeitiger Druckauflage. Die an der Oberfläche auftretende Desensibilisierung verschwand schon vor der ersten Stufe. Alle nachfolgenden Stufen hatten gegenüber der ohne Druck belichteten Schicht höhere Schwärzungen.

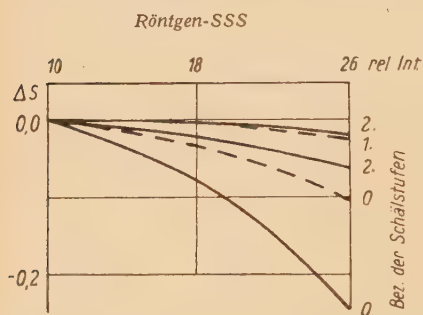


Abb. 17

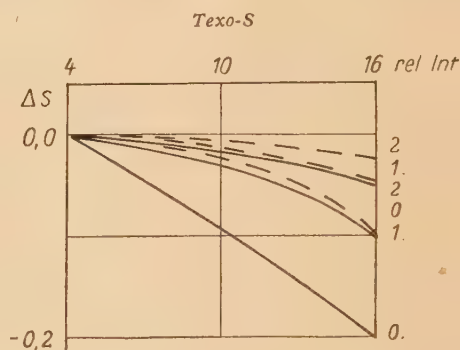


Abb. 18

Abb. 17 und 18. Verteilung des latenten Bildes bei Belichtung nach Druckauflage

## B. Diskussion

Bei Belichtung mit anschließender Druckauflage wurde in jedem Falle eine Addition der Druck- und Belichtungsschwärzung beobachtet. Hinzu kam noch eine leichte Sensibilisierung für die reine Druckschwärzung, so daß die Gesamtschwärzung etwas über der theoretischen Summe beider lag.

Die Untersuchung der Topographie zeigte, daß keine Verlagerung des Innenbildes stattgefunden hat. Dieser Befund stimmt mit der Anschauung überein, derzufolge das latente Bild nach Erreichung einer gewissen Größe recht stabil ist (31).

Die Ergebnisse, die bei der Belichtung während und nach der Druckauflage erhalten wurden, kann man gemeinsam betrachten. Durch Druck wird eine vorübergehende oder auch dauernde Änderung der Leitfähigkeit hervorgerufen (10). Gleichzeitig werden durch den Druck neue Störstellen (auch an inneren Oberflächen oder sogar neue innere Oberflächen) geschaffen und alte zerstört, was eine Änderung der Topographie gegenüber Normalbedingungen zur Folge haben wird. Hierbei spielen unter anderem wieder Scherwirkung und Korngröße eine Rolle. Alle diese Faktoren bedingen — je nach ihrem bevorzugten Auftreten — eine Verschiebung des Außenbildes zum Korninneren (Druck bei Belichtung) und eine Desensibilisierung über das ganze Korn (Druck vor Belichtung). Die Ausnahme des Peruprintfilmes kann man mit seiner gegenüber den anderen Schichten be-

sonders kleinen Korngröße und seiner geringen AgBr-Menge pro  $\text{cm}^2$  erklären. Keine Erklärung konnte dagegen für das unterschiedliche Verhalten der Röntgen-SSS-Filme verschiedener Produktionsserien gefunden werden.

Verschiedene Belichtungsarten beeinflussen ebenfalls die auftretenden Effekte (2). Hier wurde entweder mit einer 25-W-Lampe 10–90 Sek. oder durch das Druckgerät 10 Sek. mit verschiedenen Graukeilstufen belichtet.

Im Schrifttum werden zur Desensibilisation noch zwei besonders zu erwähnende Gründe angegeben. Bäckström (10) findet bei seinen ausführlichen Versuchen eine Verminderung der absorbierten Lichtmenge. Dieser Effekt zeichnet sich auch hier in den starken Streuungen bei Belichtung unter Druck ab. Interessant ist auch die Feststellung von Müller, nach der schwach adsorbierte optische Sensibilisatoren unter Druck ihre Sensibilisierungswirkung vermindern (32).

Durch Ausnutzung des Müllerschen Effektes und bei Verwendung von Schichten mit großen Körnern und eventuell Oberflächenentwicklung müßte es möglich sein, die Anwendungsmöglichkeit der photographischen Schicht als Druckindikator — wie hier schon für Druck allein — auch für die Druck-Belichtungsmethode (15) zu verbessern.

#### 4. Konvertierung der photographischen Schicht

Wenn in einem Film, der z. B. reines AgBr oder überwiegend AgBr enthält, dieses AgBr durch Baden in einer Lösung von KJ in AgJ umgewandelt wird, so nennt man dies Konvertierung der Schicht. Allgemein formuliert heißt das: Ein Silberhalogenid wird durch Behandlung in einer Lösung eines anderen Halogenides, welches mit Silber eine schwerer lösliche Verbindung eingeht, in dieses umgewandelt.

Die erste Frage, die die rein technische Seite der Konvertierung betrifft, ist die Feststellung des Konvertierungsgrades. Zur Untersuchung der Topographie dieser Schichten ist es notwendig, daß die Körner möglichst „durchkonvertiert“ sind, da sonst undefinierte Schalen auftreten. Auf der anderen Seite führen zu hohe Konzentrationen im Konvertierungsbad zu Lösungserscheinungen der Silber-salze in der Schicht.

Eggert und Fischer (30) untersuchten den Konvertierungsgrad ihrer Schichten durch den Vergleich der spektralen Eigenschaften. Hier diente zur Überprüfung der Versuche die Röntgenfluoreszenzanalyse. Sie hatte den Vorteil, daß ohne weitere Vorbereitung der Film oder die Platte eingelegt und das Spektrogramm über die  $K\alpha_1$ -Linien von Br, J und Ag schnell ausgewertet werden konnte. Zur Eichung und genauen Festlegung des endgültigen Konvertierungsgrades diente die potentiometrische Titration. Da alle käuflichen technischen Filme und Platten AgBr-Körner als Silbersalz haben, mußte für Konvertierungsversuche mit KBr eine AgCl-Platte gegossen werden (Rezept und Herstellung siehe Anhang). Der geringe Zusatz von KBr erwies sich als notwendig, da die Korngröße nicht zu klein ausfallen sollte. Außerdem erwies sich der Zusatz als

stabilisierend bei der Reifung und empfindlichkeitssteigernd. Für die Versuche selbst ist der geringe Anteil von AgBr nicht störend. Der günstigste Konvertierungsgrad —  $< 99,5\%$  — wurde mit einer  $0,1\text{ n KBr}$ -Lösung nach 30 Min. erreicht.

Die Konvertierung von AgBr-Schichten zu AgJ erwies sich als ungünstig, da die Schälbadern und die Entwickler nicht in den für die Schälmethode günstigen Zusammensetzungen verwendet werden konnten.

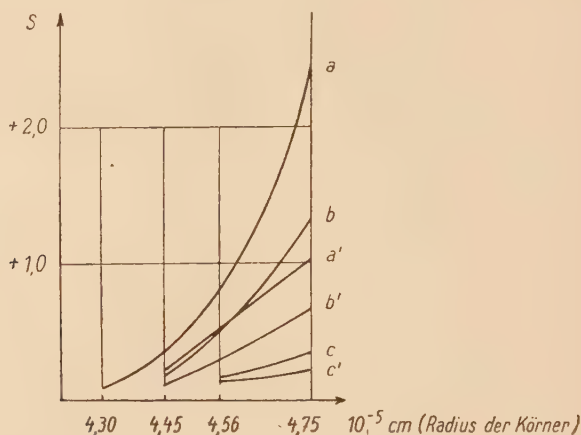


Abb. 19. Verteilung des latenten Bildes vor und nach dem Konvertieren der Schicht (AgCl in AgBr)

Aus Abb. 19 ist die Verteilung des latenten Bildes vor und nach dem Konvertieren zu ersehen. *a*, *b* und *c* sind drei ausgewählte Punkte aus der Schwärzungskurve; *a'*, *b'* und *c'* die entsprechenden Punkte der konvertierten Schicht.

Die Konvertierung bewirkt also eine Verminderung des Oberflächenbildes. Auch das Innenbild wird vermindert, allerdings ist die Abnahme nach dem Korninneren nicht ganz so steil wie bei der ursprünglichen AgCl-Schicht.

### Diskussion

Was geschieht beim Konvertieren der Schicht mit dem latenten Bild? Bestände es aus gitterbedingten Stoff- oder Energiezuständen, so dürfte es den tiefgreifenden Eingriff in das Gitter — wie er bei einer Vollkonvertierung ausgeführt wird — nicht überleben. Besteht es jedoch aus beständigen Silberkolloiden, so wird es wirksam bleiben. Die gefundene Abnahme der Schwärzung steht dazu nicht im Widerspruch. Unterscheidet man die weniger beständigen — nicht entwickelbaren — Subkeime und die beständigen — entwickelbaren — Vollkeime, so wird durch den Eingriff zweifellos ein Teil der Zwischenglieder, die evtl. noch entwickelbar gewesen wären, verlorengehen. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß

Vollkeime zusammenflocken. Da anzunehmen ist, daß das Korn von außen nach innen konvertiert wird — die Analyse der Körner nicht voll konvertierter Schichten nach stufenweisem Anfixieren läßt diesen Schluß zu — müßte gerade an der Oberfläche die Möglichkeit des Zusammenflockens und auch der Verlagerung besonders groß sein. Gerade hier ist nämlich bei ansetzender Konvertierung die Bewegungsfreiheit der Silberkeime am wenigsten eingeengt. Die Versuche bestätigen die Annahme: Die Desensibilisierung nimmt zum Korninneren hin ab. Eggert und Fischer (30) stellen sogar eine Zunahme des Innenbildes fest, wenn sie ihre konvertierten Schichten mit einem Innenentwickler behandeln.

Zu den Desensibilisierungsgründen des Dispergierens und des Zusammenflockens kommt noch, daß die Schichten nach dem Konvertieren schwerer zu entwickeln sind, was besonders auffällig beim Konvertieren von AgBr zu AgJ ist. Als Gegenstück hierzu finden Farrer (33) und Ritchie (34) nach dem Konvertieren von TlBr-Platten mit AgNO<sub>3</sub> in das gut entwickelbare AgBr eine Verstärkung des Bildes. Auch das spricht für unsere Annahme, nach der die schwerere Entwickelbarkeit mit ein Grund zur Desensibilisierung ist.

Zusammenfassend kann als Ergebnis der vorliegenden Arbeit folgendes gesagt werden:

a) Das Druckbild ist dort am stärksten, wo die scherende Komponente des Druckes am größten ist.

b) Die reine Druckempfindlichkeit der photographischen Schicht kann durch Hg-Salze sensibilisiert werden.

c) Die Optimalbedingungen der Kempf-Schallerschen Schälmethoden werden festgelegt und mit ihr die Topographie des latenten Bildes der Versuche von d) und e) bestimmt.

d) Belichtung und Druck ergeben je nach Reihenfolge der Behandlung und untersuchtem Schichttyp eine Sensibilisierung oder Desensibilisierung. Auch die Topographie des latenten Bildes ist von diesen Faktoren abhängig.

e) Beim Konvertieren der Silbersalze in der Schicht zeigt sich eine Desensibilisierung, die an der Oberfläche der Körner größer ist als im Inneren.

f) Die Ergebnisse werden diskutiert. Entstehung und Verhalten des latenten Bildes unter extremen Bedingungen, wie Druck und Konvertierung, können mit den modernen Anschauungen über das latente Bild bei Normalbedingungen gedeutet werden.

## Anhang

### Rezepte:

|               |                                              |                                         |
|---------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Entwickler 1: | 3,75 g Metol                                 | 150,0 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
|               | 7,5 g Hydrochinon                            | 3,75 g KBr                              |
|               | 60,0 g Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> sicc. | auffüllen auf 1750 cm <sup>3</sup>      |

Entwickler 1a: 2 Teile Lösung 1 + 1 Teil Wasser

Entwickler 1b: wie 1a + 35 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (zusammen 750 cm<sup>3</sup>)

- Entwickler 2: 3,5 g NaOH  
1,25 g Metol  
2,5 g Hydrochinon  
12,0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sicc.  
1,25 g KBr  
auffüllen auf 250 cm<sup>3</sup>
- Entwickler 2a: 1 Teil Lösung 2 + 5 Teile Wasser
- Entwickler 2b: 1 Teil Lösung 2 + 4 Teile Wasser  
+ 20 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$
- Oberflächenentwickler: I. 25 g Metol  
1 g  $\text{KHSO}_3$   
1000 cm<sup>3</sup> Wasser
- II. 50 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sicc.  
2 g KBr  
3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sicc.  
0,02 g Nitrobenzimidazol  
1000 cm<sup>3</sup> Wasser  
Teil I zu 4 Teilen II
- AgCl-Schicht: I. 60° H<sub>2</sub>O . . . . . 100 ml  
Gelatine (Koepff 7422) . . . . . 7 g  
NaCl . . . . . 28 g  
KBr . . . . . 0,5 g  
CuCl<sub>2</sub> (1:10) . . . . . 1,5 ml  
CdCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (1:100) . . . . . 2,5 ml
- II. AgNO<sub>3</sub> . . . . . 40 g  
58° H<sub>2</sub>O ad . . . . . 250 ml
- III. Gelatine 7422 (quellen lassen)
- II. zu I: 0' 100 ml  
15', 25', 30' je 50 ml  
35' Zusatz von III  
50' bei 60°: Gewicht auf 700 g bringen und einsetzen in Wasserbad von 56°C.  
Nach 80' abkühlen auf 32°C und vergießen.
- Gießzusatz: Zu 100 ml Emulsion  
1,5 ml Formalin 4%ig  
5,0 ml Chromalaun  $\frac{1}{100}$

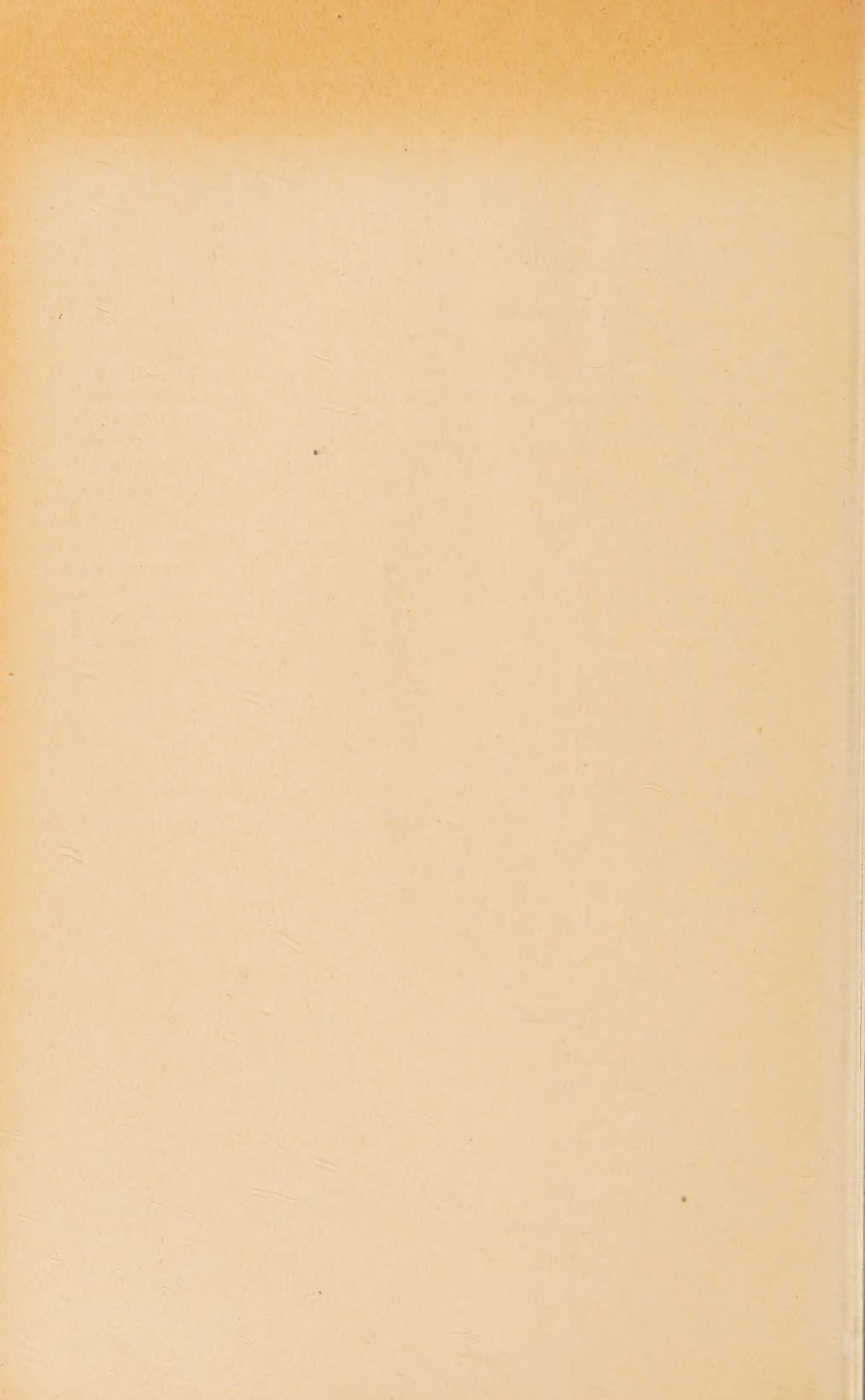
### Schrifttum

1. Warnerke (auch Warnecke), Phot. Arch. **120** (1881) (zitiert, nicht zu erhalten). — 2. Vollmer, M., Z. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie **1914**. — Phot.Umkehrerscheinungen, Dissert. Leipzig **1910**. — 3. Wulff, P., Z. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie **145**, 23 (1925). — 4. Reychler, A., Bull. Soc. Chem. Belg. **34**, 293 (1925); **38**, 168 (1929). — 5. Poindexter, F. E., J. Opt. Soc. Amer. **21**, 59 (1931); Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 7 (1935). — 6. Ny Tsi-Ze und Chien Ling-Chao, Compt. Rend. Acad. Sci. **194**, 1644 (1932). — Ny Tsi-Ze und Lü Ta-Yuan, J. Opt. Soc. Amer. **26** (1936); Ny Tsi-Ze und Tsieng Ling-Chao, Sci. Ind. Photograph. **2**, 4 (1933); C. R. Hebd, Seances Acad. Sci. **196**, 107 (1933);

- Chin. J. Phys. **1**, 66 (1934); Ny Tsi-Ze und Lug Shiueg-Shaun und Lee Li-Ai, Sci. Ind. Phot. **2**, 7 (1936); Ny Tsi-Ze, Congr. Int. Photogr. Sci. Appl. Proces-Verbaux, Rapports, Mem. **9**, 83 (1936). — 7. Reardon, A. J., Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 7 (1935); J. Opt. Soc. Am. **29**, 427 (1939). — 8. Lu S. S., Chang Hung-Chi und Lu La-Juan Compt. Rend. **208**, 1296 (1939); Chinese J. Phys. **4**, 67 (1940). — 9. Choong Shin-Piaw, J. Opt. Soc. Am. **31**, 186 (1941); **34**, 285 (1944). — 10. Bäckström, H., C. A. Bruno und M. Müller, The Svedberg (Mem. Vol.) **65** (1944); Arkiv Mat., Astron. Fysik. **35A**, 1 (1948); Fundamental Mechanisms of Phot. Sensitivity (Butterworth sci. Pubs. London) **208** (1951); Science et Inds. Phot. **3**, 136 (1952); Bäckström, H., und O. Adelson, Arkiv. Mat., Astron. Fysik **35A**, 1 (1948). — 11. Faelens, P., und de Smet, Sci. et Inds. Phot. **23A**, 77 (1952); **25**, 178 (1954). — Faelens, P., Compt. Rend. (Preprint) **236**, 1348 (1953); J. Photogr. Sci. **2**, 105 (1954). — 12. Mather, K. B., J. Optical Soc. Am. **38**, 1054, 1065 (1948). — 13. Moore, A. C., Brit. J. Applied Physics. **2**, 21 (1951). — 14. Giles, C. G., Brit. J. Appl. Phys. S. **174** (1951). — 15. Klima, K., und L. Waniek, Naturwissenschaften **13**, 370 (1957); Freiburger Forschungshefte C **60**, 56 (1959); Waniek, L., Czechoslovak Journal of Physics **6**, 247 (1956). — 16. Braun, A., Czechoslovak Journal of Physics **1**, 171 (1952). — 17. Shuji Umano und Jostrinolu Nakano, Repts. Gov. Chem. Ind. Research Inst. Tokio **48**, 224 (1953). — 18. Eggert, J., und E. Zünd, Sci. et Ind. Phot. **25**, 13 (1954 Preprint 1953); Zünd, E., Z. wiss. Phot. **49**, 56 (1954). — 19. Bridgman, P. W., Physics of high pressure, Bell & Sons, London 1952. — 20. Bowden, F. P., und K. E. W. Ridler, Proc. Roy. Soc. A **154**, 640 (1936); Bowden, F. P., M. Stone und G. K. Tudor, Proc. Roy. Soc. A **188**, 329 (1947). — 21. Reiß, Phot. Centr. **16** (1902). — 22. Sheppard, S. E., und C. E. K. Mees, Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses. Verlag Kampe, Halle, 1912. — 23. Steigmann, A., J. Soc. Chem. Ind. **61**, **51** (1942). — 24. Roich, J. L., Doklady Akad. Nauk SSSR **70**, 57 (1950); **90**, 603 (1953). — 25. Tull, A. G., Brit. J. Phot. **86**, 636 (1939). — 26. Kempf, A., Z. wiss. Phot. **36**, 235 (1937). — 27. Noddack, W., H. Schaller und W. Hecker, Wiss. Phot., Int. Conf. 1956. Verlag Helwich, Darmstadt 1958. — 28. Schaller, H., Dissertation, Diplomarbeit, Bamberg (unveröffentlicht). — 29. Eggert, J., Meidinger, W., Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse (Hay, Handbuch der Photographie, Bd. V, Wien 1932). S. 6. — 30. Eggert, J., und H. Fischer, Z. Elektrochem. **62**, 3 (1958). — Fischer, Dissertation Nr. 2717, TH Zürich 1957. — 31. Eggert, J., Z. Elektrochemie **62**, 1 (1958). — 32. Müller, R., Berichte aus dem Kolloquium: Mechanismus der optischen Sensibilisierung. München 1959. — 33. Farrer, W., Phot. J. **76**, 486 (1936). — 34. Ritchie, M., und J. Thom, Trans. Faraday Soc. **42**, 418 (1946); Harper, M., und M. Ritchie, Trans. Faraday Soc. **46**, 614 (1950).

Bei der Redaktion eingegangen: 16. 10. 1962

Anschrift des Verfassers: 86 Bamberg, Concordiastr. 28



## LEBENS LAUF

Am 17. 5. 1926 wurde ich als Sohn des Lehrers Josef Hecker in Hahn Oberwesterwald geboren. Dort besuchte ich auch bis zur Versetzung meines Vaters nach Dietkirchen bei Limburg die Volksschule. Von der Schule in Dietkirchen wechselte ich Ostern 1937 zum Realgymnasium in Limburg. Im September 1943 erfolgte dann die Einberufung als Luftwaffenhelfer. Arbeitsdienst, Wehrdienst und Gefangenschaft schlossen sich daran an. Nach meiner Entlassung im November 1946 nahm ich wieder bis zur Reifeprüfung am 29. Juni 1948 am regulären Unterricht teil, da die damals üblichen Kurzlehrgänge für Kriegsteilnehmer bereits abgelaufen waren.

Am 15. 9. 1948 immatrikulierte ich dann an der Hochschule Bamberg zum Studium der Chemie und legte am 3. 3. 1953 mein Diplomvorexamen und am 20. 4. 1955 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplom- und Doktorarbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1953 bis Dezember 1955 und vom Mai 1956 bis Dezember 1959 am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg ausgeführt.

